

- (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1365

XP-002152986

AN - 1995:76199 CAPLUS

DN - 122:160236

TI - Amino-imino tautomerism and intramolecular cyclization of
4,9-diamino-1,10-anthraquinone-1-tosylimines

IN - Gvon, Han Ir; Shishkina, E. Yu.; Vorozhtsov, G. N.

CS - NII Org. Poluprod Krasitel., Moscow, Russia

SO - Dokl. Akad. Nauk (1994), 334(4), 465-8

CODEN: DAKNEQ

DT - Journal

LA - Russian

OS - CASREACT 122:160236

AB - Nucleophilic substitution reaction of anthraquinonesulfonic acid I with NH₃ afforded tosylimino sulfonic acid II; amine-imino tautomerism in II (involving proton transfer between the peri-disposed N atoms) was inferred from solvent-dependent UV spectra. II formed a polymeric Cu complex in which the sulfonic acid groups participated in coordination. Desulfonated analog III also formed a Cu complex (IV); intramol. cyclization/oxidn. of IV upon heating in bipolar aprotic solvents, followed by hydrolysis, afforded anthrapyrazolone V.

IT ***159790-09-7P***

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(amino-imino tautomerism and intramol. cyclization of
4,9-diamino-1,10-anthraquinone-1-tosylimines)

RN 159790-09-7 CAPLUS

CN Anthra[1,9-cd]pyrazole-4-sulfonic acid, 5-amino-2,6-dihydro-6-oxo-
(9CI) (CA INDEX NAME)

IT ***109963-93-1P***

RL: PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); PREP
(Preparation)

(crystal and mol. structure; amino-imino tautomerism and
intramol. cyclization of 4,9-diamino-1,10-anthraquinone-1-
tosylimines)

RN 109963-93-1 CAPLUS

CN Anthra[1,9-cd]pyrazol-6(2H)-one, 5-amino- (6CI, 9CI) (CA INDEX
NAME)

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 10624-0046

SERIAL NUMBER: 09/642,557

REFERENCE: AP

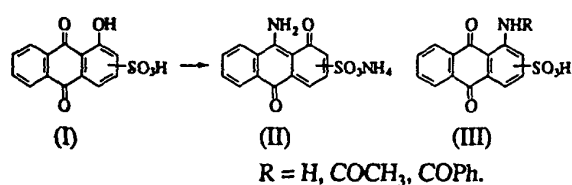
УДК 547.673.5:541.623:547.779

АМИНО-ИМИННАЯ ТАУТОМЕРИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 4,9-ДИАМИНО-1,10-АНТРАХИНОН-1-ТОЗИЛИМИНОВ

© 1994 г. Хан Ир Гвон, Е. Ю. Шяшкина, член-корреспондент РАН Г. Н. Ворожцов

Поступило 22.09.93 г.

В отличие от большинства соединений 9,10-антрахинона, проявляющих себя как малоактивные кетоны, производные 1-гидрокси-9,10-антрахинонов, в которых карбонильная группа активирована в результате образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС), легко реагируют с аммиаком по пери-карбонильной группе. Так, сульфокислоты 1-гидрокси-9,10-антрахинонов (I) реагируют с водным аммиаком уже при 10 - 20°C с образованием соответствующих 9-амино-1,10-антрахинонов (II) [1, 2]:



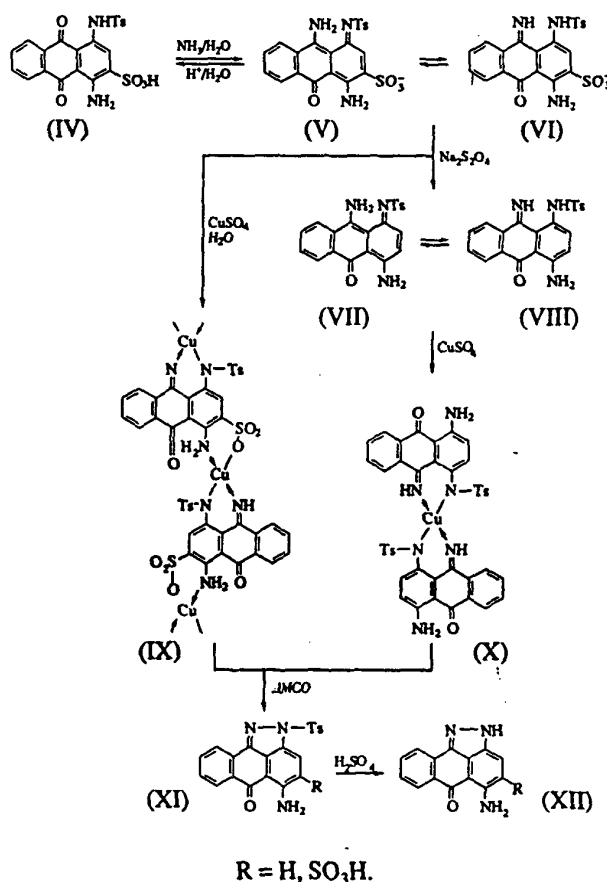
В этой связи представлялось целесообразным исследовать свойства сульфокислот 1-амино-9,10-антрахинонов, при взаимодействии которых с аммиаком также возможно получение продуктов нуклеофильного присоединения по пери-карбонильной группе. Образование при этом необычного для соединений антрахинонового ряда аминокиминного фрагмента несомненно должно отразиться на свойствах новых хромофорных систем.

Однако нами обнаружено, что сульфокислоты 1-амино-, 1-ацетиламино- и 1-бензоиламино-9,10-антрахинонов (III) не реагируют с водным аммиаком по пери-расположенной карбонильной группе даже при длительном нагревании в запаянных ампулах, хотя в них также имеется ВВС, способная вызвать дополнительную поляризацию карбонильной группы. Инертность указанных соединений III в реакции с аммиаком обусловлена, вероятно, низкой протонодонорной способностью амино-, ацетиламино- и бензоиламиногрупп, которой явно недостаточно для активации карбонила.

В то же время 1-амино-4-тозиламино-9,10-антрахинон-2-сульфокислота (IV), в которой про-

тонодонорность аминокруппы значительно увеличена вследствие ацилирования ее мощной электроноакцепторной толуолсульфонильной (тозилной) группой, легко реагирует с образованием 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозиламино-3-сульфокислоты (V).

Доказательством замещения карбонильного атома кислорода служит легкий гидролиз образующегося соединения V разбавленными минеральными кислотами до исходной сульфокислоты IV [3].



Полученное соединение имеет более глубокую окраску по сравнению с исходной сульфокислотой IV.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Москва

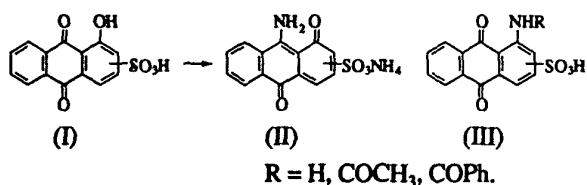
УДК 547.673.5:541.623:547.779

АМИНО-ИМИННАЯ ТАУТОМЕРИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 4,9-ДИАМИНО-1,10-АНТРАХИНОН-1-ТОЗИЛИМИНОВ

© 1994 г. Хан Ир Гвон, Е. Ю. Шишкина, член-корреспондент РАН Г. Н. Ворожцов

Поступило 22.09.93 г.

В отличие от большинства соединений 9,10-антрахинона, проявляющих себя как малоактивные кетоны, производные 1-гидрокси-9,10-антрахинонов, в которых карбонильная группа активирована в результате образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС), легко реагируют с аммиаком по пери-карбонильной группе. Так, сульфокислоты 1-гидрокси-9,10-антрахинонов (I) реагируют с водным аммиаком уже при 10 - 20°C с образованием соответствующих 9-амино-1,10-антрахинонов (II) [1, 2]:



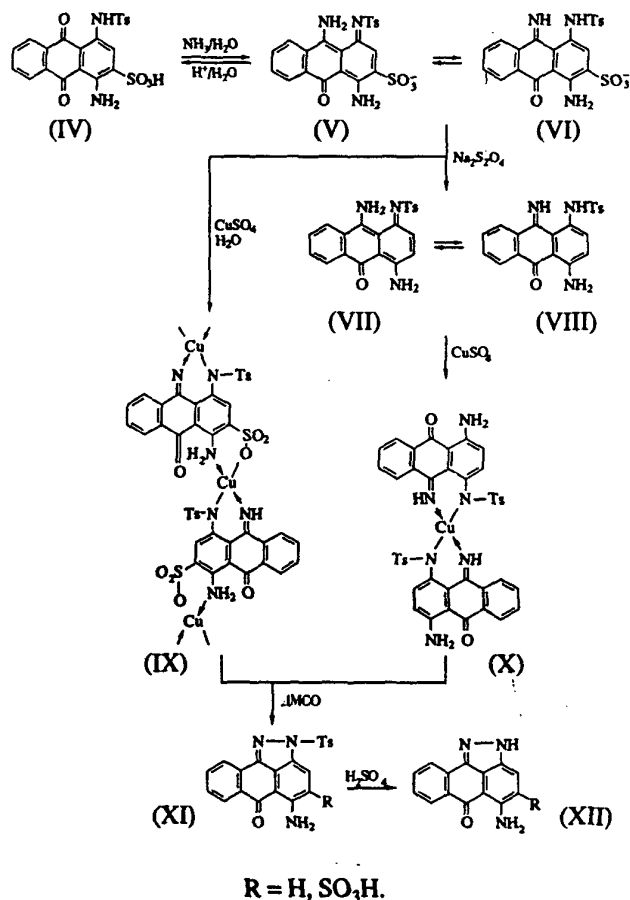
В этой связи представлялось целесообразным исследовать свойства сульфокислот 1-амино-9,10-антрахинонов, при взаимодействии которых с аммиаком также возможно получение продуктов нуклеофильного присоединения по пери-карбонильной группе. Образование при этом необычного для соединений антрахинонового ряда аминокиминного фрагмента несомненно должно отразиться на свойствах новых хромофорных систем.

Однако нами обнаружено, что сульфокислоты 1-амино-, 1-ацетиламино- и 1-бензоиламино-9,10-антрахинонов (III) не реагируют с водным аммиаком по пери-расположенной карбонильной группе даже при длительном нагревании в запаянных ампулах, хотя в них также имеется ВВС, способная вызвать дополнительную поляризацию карбонильной группы. Инертность указанных соединений III в реакции с аммиаком обусловлена, вероятно, низкой протонодонорной способностью amino-, ацетиламино- и бензоиламиногрупп, которой явно недостаточно для активации карбонила.

В то же время 1-амино-4-тозиламино-9,10-антрахинон-2-сульфокислота (IV), в которой про-

тонодонорность аминогруппы значительно увеличена вследствие ацилирования ее мощной электроноакцепторной толуолсульфонильной (тозилъной) группой, легко реагирует с образованием 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозиламино-3-сульфокислоты (V).

Доказательством замещения карбонильного атома кислорода служит легкий гидролиз образующегося соединения V разбавленными минеральными кислотами до исходной сульфокислоты IV [3].



Полученное соединение имеет более глубокую окраску по сравнению с исходной сульфокислотой IV.

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Москва

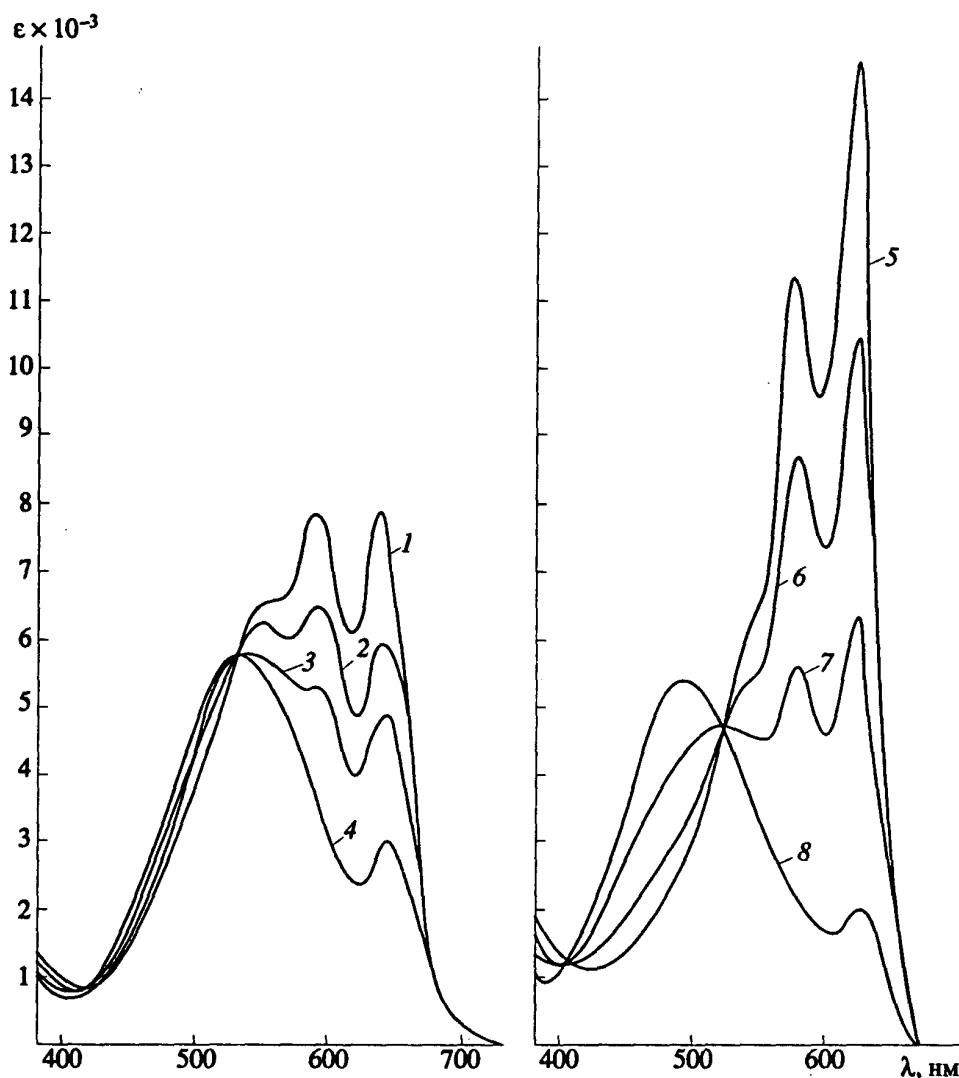


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилимино-3-сульфокислоты (V): 1 – в этаноле, 2 – в смеси этанол-диоксан 1 : 1, 3 – в смеси этанол-диоксан 1 : 3, 4 – в диоксане; 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилимина (VII): 5 – в этаноле, 6 – в смеси этанол-бензол 1 : 9, 7 – в смеси этанол-бензол 1 : 49, 8 – в бензоле.

Электронные спектры растворов в воде, ДМСО и этаноле имеют в видимой области полосу с тремя максимумами поглощения. При этом необходимо отметить, что характер спектров поглощения меняется в зависимости от полярности растворителей. Так, интенсивность полос поглощения в области 636, 590 и 554 нм при переходе от этанола к диоксану резко падает, и появляется новая полоса с максимумом поглощения в области 530 нм; при этом семейство кривых при разных соотношениях этанола и диоксана имеет изобестические точки, что свидетельствует о наличии таутомерного равновесия между производными 1,10- (V) и 9,10-антрахинонов (VI), обусловленного миграцией протона между пери-расположенными атомами азота (рис. 1).

Аналогичная картина (рис. 1) наблюдается и в случае десульфированных производных VII и

VIII, которые могут быть легко получены при обработке таутомеров V и VI дитионитом натрия в водно-аммиачной среде, причем элиминирование сульфогруппы приводит к преимущественному образованию таутомера VII.

Подвижность протона в 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилиминах является причиной не только таутомерии, но и другой интересной особенности исследуемых соединений.

Было обнаружено, что при добавлении в водный раствор сульфокислоты V медного купороса при комнатной температуре начинает выпадать красно-коричневый осадок, который по данным элементного анализа содержит на одну молекулу производного антрахинона один атом меди. Потеря растворимости обусловлена, вероятно, полимерным характером образующегося ком-

плекса IX, а также участием в комплексообразовании сульфогруппы.

На участие в комплексообразовании сульфогруппы указывает также различная скорость образования медных комплексов при действии солей меди на сульфокислоту V и десульфированное производное VII. С помощью электронной спектроскопии установлено, что в случае сульфокислоты V образование комплекса в ДМСО заканчивается практически за 1 ч, тогда как в случае 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилими-на (VII) даже через 20 ч в растворе присутствует, наряду с комплексом, исходное соединение. Строение образующегося при этом комплекса может быть представлено, вероятно, структурой X.

Подобие электронных спектров комплексов IX и X со спектром исходного 1-амино-4-тозиламино-9,10-антрахинона (IV) свидетельствует о 9,10-антрахиноидном распределении связей в полученных соединениях.

Следует отметить, что медные комплексы IX и X довольно устойчивы в инертной среде и легко гидролизуются при нагревании в разбавленных кислотах с образованием соответствующих 1-амино-4-тозиламино-9,10-антрахинонов.

При действии дитионита натрия в водно-аммиачной среде на комплекс IX происходит десульфирование с образованием 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилими-на (VII).

Неожиданная реакция наблюдается при нагревании медных комплексов IX и X в биполярных апротонных растворителях, которая сопровождается изменением окраски от малиновой до желтой. Столь резкое изменение электронных спектров поглощения свидетельствует о радикальной перестройке электронной структуры исходных соединений, например о внутримолекулярной циклизации.

Образующиеся первоначально желтые продукты при растворении их в концентрированной серной кислоте гладко превращаются в другие желтые вещества. Для одного из них, полученного из комплекса X, удалось вырастить монокристалл, рентгеноструктурный анализ которого позволил установить структуру синтезированного соединения (рис. 2), представляющего собой 5-амино-2Н-антра[1,9-*cd*] пиразолон-6 (5-аминопиразолоантрон) (XII, R = H).

Схема превращений может быть представлена следующим образом: при нагревании медных комплексов в биполярных растворителях происходит внутримолекулярная циклизация – окисление с образованием связи N–N, где роль окислителя выполняет катион меди. Образующиеся тозилные производные XI под действием серной кислоты гидролизуются до соответствующих аминопиразолоантронов (XII).

Таким образом, впервые для соединений ряда 1-аминоантрахинона обнаружена способность

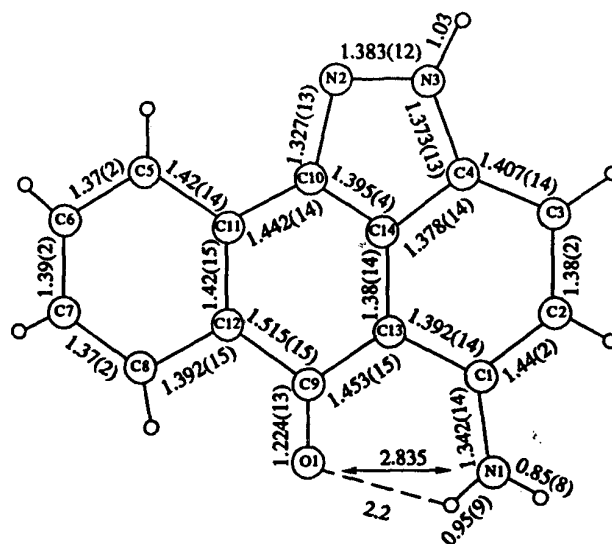


Рис. 2. Длины связей в молекуле 5-аминопиразолоантрона (XII, R = H).

1-амино-4-тозиламино-9,10-антрахинон-2-сульфокислоты реагировать с аммиаком по карбонильной группе с образованием 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилими-но-3-сульфокислоты, находящейся в растворах в таутомерном равновесии с 10-иминоформой.

Найден оригинальный способ образования пиразольного цикла, отличающийся от известных тем, что циклизация происходит с образованием связи азот–азот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре "Spekord M40". TCX-контроль осуществляли на пластинках Silufol. Температуру плавления определяли на приборе "Boetius".

Рентгеноструктурный анализ. Исследование проводилось на четырехкружном автоматическом дифрактометре CAD-4, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование.

Монокристаллы 5-амино-2Н-антра[1,9-*cd*]-6-пиразолона (XII, R = H) получены из расплава. Параметры элементарной ячейки: $a = 4.915(2)$ Å, $b = 14.258(1)$ Å, $c = 14.964(1)$ Å, $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.0(2)^\circ$, объем ячейки 1048.5 Å 3 . Пр. гр. $P2_1/n$, число молекул на ячейку 4. Для решения молекулярной структуры измерены интенсивности 590 ненулевых отражений при значениях угла θ от 0° до 22° . Уточнение структуры проводили методом наименьших квадратов в полноматричном варианте: неводородных атомов в анизотропном приближении и водородных в изотропном. Окончательный фактор расходимости $R = 0.052$. Молекула плоская. Обнаружены межмолекуляр-

ные контакты: $O_1...HN_3$ 1.89 Å, угол $O_1...HN_3-N_3$ 159°, $N_2...HN_1$ 2.15 Å, угол $N_1-HN_1...N_2$ 163°.

Структура решена прямыми методами, реализованными в программе MULTAN. Длины связей приведены на рис. 2.

4,9-Диамино-1,10-антрахинон-1-тозилимино-3-сульфокислота (V). Получают при действии на 1 г сульфокислоты IV 30 мл 25%-ного водного раствора аммиака в течение 24 ч до полного превращения в соединение V, которое выделяют из раствора NaCl или насыщенным водным раствором бикарбоната аммония с выходом 50%. Электронный спектр (этанол), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): 554 пл. (6500), 586(7900), 635(7900). S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 229 - 231°C (разл.).

Найдено, %: N 10.12; S 14.68

Для $C_{29}H_{27}N_5O_6S_3$ вычислено, %: N 10.98; S 15.08.

Медный комплекс 4,9-диамино-1,10-антрахинон-1-тозилимино-3-сульфокислоты (IX). В 210 мл 25%-ного водного раствора аммиака размешивают при 20 - 25°C 7.0 г (0.015 моль) сульфокислоты IV, загружают 3.85 г (0.015 моль) медного купороса и выдерживают в течение 60 - 62 ч. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 7.7 г (92%). Электронный спектр (смесь этанол-вода 1 : 1), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): (рН 6 - 7) 510(5100); (рН 4) 549 пл.(4200), 585(5000), 632(4800); (рН 8) 515(4700).

Найдено, %: N 9.56; S 10.98; Cu 11.98

Для $C_{21}H_{15}N_3O_6S_2Cu \cdot NH_3 \cdot H_2O$ вычислено, %: N 9.84; S 11.26; Cu 11.17

4,9-Диамино-1,10-антрахинон-1-тозилимин (VII). Смесь 1 г (0.002 моль) сульфокислоты IV и 30 мл 25%-ного водного аммиака перемешивают 24 ч при 20 - 25°C, затем загружают 0.9 г (0.005 моль) дитионита натрия и оставляют еще на сутки. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 0.55 г (66%) соединения VII; т. пл. 254 - 255°C (разл.) (этилацетат). Электронный спектр (этанол), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): 540 пл.(6000), 576(11 400), 621(14 600).

При действии дитионита натрия на медный комплекс IX в водно-аммиачной среде также происходит десульфирование с образованием соединения VII:

5-Амино-2-тозилантра[1,9-cd]-6-пирозолон-4-сульфокислота (XI, R = SO₃H).

а) Смесь 3.25 г медного комплекса IX и 30 мл ДМСО нагревают при 50 - 60°C в течение 3 ч при размешивании, охлаждают, выливают на 40 мл 20%-ной соляной кислоты, осадок отфильтровывают и сушат. Получают 2.68 г (100%) соединения XI (R = SO₃H). Электронный спектр (ДМСО), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): 348(7300), 361 пл.(6100), 446 пл.(11400), 462(13200).

б) Смесь 0.2 г (0.4 ммоль) соединения V, 2.5 мл ДМСО и 0.12 г (0.5 ммоль) медного купороса нагревают в течение 3 ч при 100°C. Выделяют продукт XI (R = SO₃H, как в п. а).

5-Амино-2Н-антра[1,9-cd]-6-пирозолон-4-сульфокислота (XII, R = SO₃H). Гидролиз тозилльной группы соединения XI проводят обычным образом в концентрированной серной кислоте. Выход 85%. Электронный спектр (ДМСО), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): 352 пл.(7200), 365(8600), 440(11800), 462(14200).

Найдено, %: N 11.65; S 9.06

Для $C_{14}H_9N_3SO_4 \cdot 2H_2O$ вычислено, %: N 11.96; S 9.13

5-Амино-2-тозилантра[1,9-cd]-6-пирозолон (XI, R = H). Получают из соединения VII по методике, приведенной для XI (R = SO₃H) (см. п. б)). Выход соединения XI (R = H) составляет 80%.

5-Амино-2Н-антра[1,9-cd]-6-пирозолон (XII, R = H). После гидролиза тозилльной группы соединения XI (R = H) реакционную смесь выливают на лед и экстрагируют 1-бутанолом. После упаривания растворителя выделенное соединение XII (R = H) очищают хроматографированием на колонке с силикагелем, элюируя примеси хлороформом, а основное вещество ацетоном. Выход 78%; т.пл. 330 - 331°C (1-бутанол). Электронный спектр (ДМСО), λ_{max} , нм (ϵ_{max}): 348 пл.(7800), 361(9300), 439(11800), 460(13600).

Авторы благодарят В.А. Тафеенко и С.В. Медведева за выполнение рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хан Ир Гвон, Шишкина Е.Ю., Ворожцов Г.Н. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. В. 5. С. 1090 - 1096.
2. Тафеенко В.А., Медведев С.В., Шишкина Е.Ю. и др. // ЖСХ. 1992. Т. 33. № 3. С. 157 - 160.
3. Хан Ир Гвон, Шишкина Е.Ю., Ворожцов Г.Н. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. В. 3. С. 666 - 668.